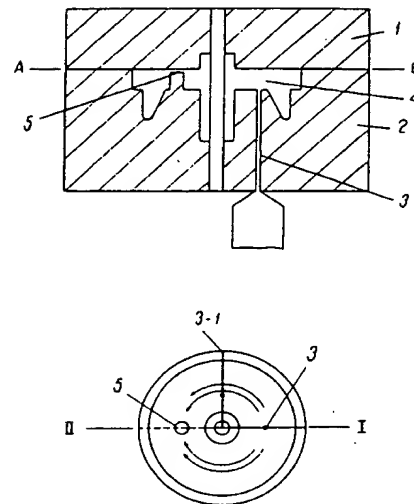


(54) **PRODUCTION OF SEALING MATERIAL FOR BATTERY**

(11) 56-136453 (A) (43) 24.10.1981 (19) JP  
(21) Appl. No. 55-39291 (22) 26.3.1980  
(71) MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K. (72) NOBUHARU KOSHIBA(3)  
(51) Int. Cl<sup>3</sup>. H01M2/04

**PURPOSE:** To attain secure operation by positioning a resin-pouring gate of a metal mold on the opposite side to the thin layer viewed from the center of the sealing body, so that the formed thin part may have less strength.

**CONSTITUTION:** The resin-pouring gate 3 is positioned on line I opposite to line II connecting a thin layer 5 of a round mould 2 and the center of the mould. Therefore, molten resin runs along the direction of arrow marks and a surface welded with resin is formed almost on the line II. As the layer welded with resin is processed through fusion at the lowest temperature in all, this layer is weaker than other parts, and easily subjected to cracks caused along the welded surface under a certain definite pressure. Either one of polyethylene, polyamide, polypropylene or polysulfone is desirably employed as the thermoplastic resin to feed.

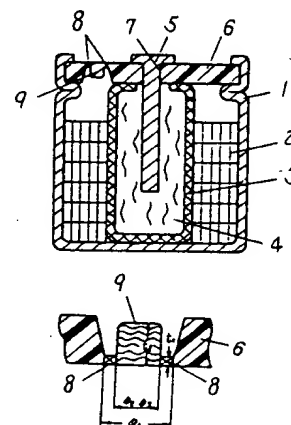


(54) **PRODUCTION OF SEALING MATERIAL FOR BATTERY**

(11) 56-136454 (A) (43) 24.10.1981 (19) JP  
(21) Appl. No. 55-40969 (22) 28.3.1980  
(71) MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K. (72) FUMIO OUBI(1)  
(51) Int. Cl<sup>3</sup>. H01M2/04

**PURPOSE:** To attain secure operation, by providing a resin-pouring gate of a metal mold a thin layer of a sealing material to feed molten resin therefrom and adjusting the volume ratio of the resin-sump to the thin layer.

**CONSTITUTION:** Sealing body 6 made of thermoplastic resin, which is applicable for injection molding is provided with a thin layer 8 of about 0.2mm thickness in its periphery, and equipped with a resin-sump 9 at the resin-pouring gate. The ratio of the volume of the resin-sump 9 ( $V_1$ ) to the volume of the thin layer 8 ( $V_2$ ) is adjusted to 1.3~9.5. It is desirable to set the thickness of the thin layer 8 to 0.08~0.2mm.



(54) **SEPARATOR FOR BATTERY**

(11) 56-136456 (A) (43) 24.10.1981 (19) JP  
(21) Appl. No. 55-39957 (22) 28.3.1980  
(71) NIPPON GENSHIRYOKU KENKYUSHO(1) (72) JIROU OKAMOTO(5)  
(51) Int. Cl<sup>3</sup>. H01M2/16

**PURPOSE:** To produce a separator having good producibility and excellent properties through such process that ionization radiant ray is irradiated, in atmospheric environment and the like, on a synthetic resin film which shall be dipped in acrylic acid solution etc. to effect graft polymerization at a low temperature.

**CONSTITUTION:** Ionization radiant ray is irradiated onto a synthetic resin film having thickness of 50~150 $\mu$ m in air or in oxygen atmosphere. Next, the irradiated film is dipped in one or both of acrylic acid solution and methacrylic acid solution to effect graft polymerization at a low temperature. It is preferable to employ 10~60wt% as the monomer concentration of the acrylic or methacrylic acid solution, and the polymerization temperature of 10~60°C is most suitable. Further, it is desirable to use polyethylene or polypropylene film as the synthetic resin film.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—136456

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号  
7268—5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 電池用セパレータ

① 特 願 昭55—39957

② 出 願 昭55(1980)3月28日

⑦ 発 明 者 岡本次郎  
高崎市高関町字村前30—2

⑧ 発 明 者 石垣功  
前橋市総社町総社1322—7

⑨ 発 明 者 須郷高信  
群馬県群馬郡群馬町後正間186—5

⑫ 発 明 者 村田和雄  
高槻市安満磐戸町9—10

⑬ 発 明 者 丹宗紫朗  
高槻市南芥川町20—20

⑭ 発 明 者 妹尾敬次  
高槻市南芥川町8—1223号

⑯ 出 願 人 日本原子力研究所  
東京都港区新橋1丁目1番13号

⑰ 出 願 人 湯浅電池株式会社  
高槻市城西町6番6号

⑱ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [ 発明の名称 ]

電池用セパレータ

2. [ 特許請求の範囲 ]

- (1) 50～150 $\mu$ mの膜厚を有する合成樹脂フィルムに電離性放射線を空气中または酸素雰囲気中で照射し、ついでこの照射膜をアクリル酸または $\gamma$ -ブチロラクトン水溶液に浸漬して、低温でグラフト重合させて得られる親水性膜からなる電池用セパレータ。
- (2) アクリル酸または $\gamma$ -ブチロラクトン水溶液のモノマー濃度が10～60重量%である特許請求の範囲第1項の親水性膜からなる電池用セパレータ。
- (3) グラフト重合温度が10～60℃である特許請求の範囲第1項の親水性膜からなる電池用セパレータ。
- (4) 合成樹脂フィルムがポリエチレンまたはポリプロピレンフィルムである特許請求の範囲第1項の親水性膜からなる電池用セパレータ。

3. [ 発明の詳細な説明 ]

本発明は50ないし150 $\mu$ mの膜厚を有する合成樹脂フィルムにアクリル酸または $\gamma$ -ブチロラクトン酸をグラフト重合させたグラフト膜からなる電池用セパレータに関する。さらに詳しくは合成樹脂フィルムに電離性放射線を空气中または酸素雰囲気中で照射したのち、低温でアクリル酸または $\gamma$ -ブチロラクトン酸をグラフト重合させて、きわめて性能の良い電池用セパレータを製造することに関する。

電池の高性能化、長寿命化にともない、耐久性にすぐれ且つ電気抵抗の低いセパレータが要求されている。近年、とくに耐化学薬品性に優れた合成樹脂のフィルムにアクリル酸またはメタクリル酸をグラフト重合させた、いわゆるグラフト膜が電池用セパレータとして検討されている。

電離性放射線の作用により合成樹脂フィルムに種々なモノマーをグラフト重合させる方法は、次の方法に大別される。

- (1) 合成樹脂フィルムに前もって電離性放射線

を照射して、活性点を生成せしめた後、これにモノマーを接触させる前照射法。

(2) 合成樹脂フィルムとモノマーとを接触共存下に電離性放射線を照射する同時照射法。

現在のところ、同時照射法で電池用セパレータを作成する方法が米国特許3,427,206号に記載されているが、前照射法によるものはみられない。この米国特許の方法では、膜厚25 $\mu$ m程度の薄いフィルムをアクリル液またはメタクリル酸溶液に浸漬して電離性放射線を照射してグラフト重合を行なっている。一般に、同時照射法は、前照射法に較べると、モノマーも同時に照射されるためグラフト重合とともにモノマーの単独重合も起り多量のホモポリマーが生成し、モノマーが無益に消費される。また、合成樹脂フィルムが膨潤し、且つモノマーと相容性のある溶媒を使用した場合には、モノマーがフィルム表面から内部へと拡散し、膜厚が25 $\mu$ m程度の薄いフィルムでは内部まで均一にグラフト重合した膜を得ることが出来るが、膜厚が50 $\mu$ m以上のフィルムでは、モノ

(3)

一方、この前照射を空气中または酸素雰囲気で行なつた場合には、生成したラジカルが酸素と反応して、パーオキサイド(ROOH、ROOR)となり、これらのパーオキサイドの熱分解によつて生成したオキシラジカルによりグラフト重合が開始されると考えられている。パーオキサイドは室温では比較的安定であるため、これを利用してグラフト重合を起させるには、一般的に60℃以上の高温にする必要がある。合成樹脂フィルムが厚い場合、マトリックス内への酸素の拡散が遅く、フィルムの膜厚方向の中心部にパーオキサイドが生成しにくいいため、パーオキサイドを利用する前照射グラフト重合法では均一なグラフト膜は得られない。

本発明者らは、種々な合成樹脂フィルムへ放射線グラフト重合して得られるグラフト膜からなる電池用セパレータの研究過程で、膜厚が50 $\mu$ m以上の合成樹脂フィルムを使用した場合には、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で前照射するよりも、空气中で前照射してグラフト重合させた方がグラフト速度が大きく、またグラフト率の高い

(5)

マーがフィルム内部に達するまでにグラフト重合または単独重合して消費されるため、内部まで均一なグラフト率の膜を得ることは極めて困難である。さらに、このようにグラフト重合がフィルム表面から内部へとモノマーの拡散とともに進行する場合には、膜厚の増加とともに所要反応時間が長くなりフィルム外部の反応液中でのモノマーの単独重合も増加し、グラフト膜とホモポリマーとの分離が困難で目的とするグラフト膜のみを回収することが出来なくなる。

従来、大型の電池には、膜厚の薄いグラフト膜を複数枚重ねて使用していたが作業能率が低いだけでなく、膜と膜の間に気泡が含まれるなどの欠点があつた。特に、充・放電を繰返し使用する二次電池には、耐酸化性の優れた50 $\mu$ m以上の膜厚を有するセパレータが要求されている。

放射線前照射法によるグラフト重合では、放射線の照射を真空中または不活性ガス雰囲気で行なつた場合、グラフト反応は結晶領域に捕捉されたラジカルにより開始されると考えられている。

(4)

膜が得られ、特に重合温度を高くする必要もないことを見出した。さらに、得られたグラフト膜は電池用セパレータとして重要な特性である電気抵抗が極めて低いことも見出した。空气中で前照射した方が、パーオキサイドの分解温度以下の室温でも、グラフト速度およびグラフト率が高くなる理由は明らかではないが、膜厚が50 $\mu$ m以上を有しているため、フィルム内部にグラフト重合に関与する捕捉ラジカルが充分にあること、フィルム表面が放射線照射下で酸素と反応し、アクリル酸、メタクリル酸などの活性基を有するモノマーとの親和性が良くなることなどが考えられる。

このように、本発明の目的とする電池用セパレータは、膜厚50～150 $\mu$ mの合成樹脂フィルムに空气中で電離性放射線を照射し、アクリル酸または/およびメタクリル酸をグラフト重合させて得られるグラフト膜からなるもので、特に空气中で電離性放射線を照射し、比較的低温でグラフト重合させることにより、電気抵抗の低い電池用セパレータを生産性に優れ且つ経済的に得ること

(6)

ができる。

本発明を実施するにあつて、基材の合成樹脂フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニルなどのハロゲン含有オレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などからなるフィルムである。これらの合成樹脂フィルム中でも、放射線により接かけするポリエチレン、ポリプロピレンなどは特に適している。合成樹脂フィルムの膜厚は50 $\mu$ m以上であり、好ましくは50 $\sim$ 150 $\mu$ mの範囲が望ましい。膜厚が50 $\mu$ m以下のものでは基材膜の強度が弱く、また、150 $\mu$ m以上のフィルムでは、内部まで反応させるには長時間を要し、捕捉ラジカルが減衰して、内部まで均一なグラフト率の膜を得るのが難しい。

電離性放射線としては、加速電子線、 $\gamma$ 線、X線などが使用され、その照射は空気中または酸素雰囲気中で行なわれる。照射線量は0.1 $\sim$ 50 Mradの範囲が好ましい。照射時間が長い場合には

(7)

以下に本発明の実施例を挙げて更に説明する。

#### 実施例 1.

膜厚100 $\mu$ mの低密度ポリエチレンフィルム(80 $\times$ 150mm)に、共振変圧器型電子線加速器を使用し、加速電圧2 MeV、電子線電流1 mA、照射線量率 $1 \times 10^5$  rad/secの条件で、フィルムが空気に触れる状態で、コンベア上の試料を往復させて、電子線を20 Mrad照射した。照射後、フィルムをガラスアンプルに入れ、これを $10^{-4}$  mmHgに脱気した。アクリル酸の50重量%水溶液にモール塩を0.25重量%添加し、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素濃度を0.1 ppm以下にした反応液を上述の照射フィルムの入ったガラスアンプルに吸引した。ついで、このガラスアンプルを25 $^{\circ}$ Cの恒温槽に6時間浸漬しグラフト重合を行なつた。反応終了後、膜を取り出し、膜中の未反応モノマーおよびホモポリマーを抽出するため、水で充分洗浄し、さらに膜を5重量%の塩酸中で煮沸し、繰返し水洗した後真空中で乾燥させた。グラフト膜の重量増加から求めたグラフト率は85%であ

(8)

生成した捕捉ラジカルの減衰を防ぐためにできるだけ低温にすることが望ましい。

アクリル酸または/およびメタクリル酸水溶液のモノマー濃度は、10 $\sim$ 60重量%が適している。10重量%以下だとグラフト速度が低く、また60重量%以上では均一なグラフト膜が得られ難い。また、モノマー水溶液には、モノマーの単独重合を抑制または禁止するために、鉄塩、銅塩などを添加することができる。さらに、目的とする合成樹脂フィルムの種類に応じて、アセトンなどのケトン類、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、或いは相分離を起さない範囲内での二塩化エチレンなどの含ハロゲン有機溶剤をモノマー水溶液に添加してもよい。反応温度は10 $\sim$ 60 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、温度が低すぎる場合にはグラフト速度が低く、高すぎると捕捉ラジカルの減衰が速くなり膜厚方向での分布の不均一なグラフト膜が得られるだけでなく、モノマーの単独重合が起りやすくなりモノマーが無益に消費されることになる。

(9)

つた。ついで、このグラフト膜を5重量%の苛性カリウム水溶液中で90 $^{\circ}$ C、10分間処理して、グラフト鎖のカルボキシル基をカリウム塩型にし窒素で乾燥し電池用セパレータとした。アルカリ電池の電解液である40重量%苛性カリ水溶液中25 $^{\circ}$ Cにおけるこのセパレータの電気抵抗を交流1,000 Hzで測定した結果、14.0 $\Omega \cdot$ cmの比抵抗であつた。

一方、低密度ポリエチレンフィルムを窒素ガスで充分に置換したポリエチレン袋中に入れ上記と同様に照射し、ついでグラフト重合、後処理も同様に行なつたところ、このグラフト膜のグラフト率は63%、電池用セパレータとしての比抵抗は41 $\Omega \cdot$ cmであつた。

上記2種のセパレータについて、カリウム塩型の膜の膜厚方向でのカリウムの分布をX線マイクロアナライザーを用いて調べたところ、窒素中で前照射したものは、中心部にカリウム濃度の低い部分があり中心部のグラフト率が膜表面近傍よりも低いことが判つた。一方、空気中前照射で得

た膜では極めて均一であつた。

第1図に空气中および溶液中で照射し、グラフト重合した時の反応時間とグラフト率の関係を示す。空气中で照射したものが、溶液中でものに比べて、グラフト速度およびグラフト率ともに高いことが分かる。

#### 実施例 2.

実施例1と同じ方法で、膜厚  $6.0\mu\text{m}$  の低密度ポリエチレンフィルムに  $1.0\text{ Mrad}$  照射し、 $2.0$  重量%のメタクリル酸水溶液にモール塩  $0.5$  重量%添加した反応液に浸漬し、グラフト重合せしめた。空气中で照射して得たグラフト膜のグラフト率は  $6.3\%$ 、比抵抗は  $18.3\Omega\cdot\text{cm}$  であつた。溶液中で照射したグラフト膜のグラフト率は  $4.1\%$ 、比抵抗は  $27.6\Omega\cdot\text{cm}$  であつた。

#### 実施例 3.

膜厚  $7.5\mu\text{m}$  の高密度ポリエチレンフィルムをガラスアンプルに入れ、開封のままフィルムが充分に空気に触れる状態で、ドライアイス冷却下にコバルト-60の $\gamma$ 線を  $5\text{ Mrad}$  (線量率  $5\times 10^5$

$\text{rad/hr}$  で  $1.0$  時間) 照射した。照射膜を実施例1と同じ方法で、アクリル酸をグラフト重合させた(反応液: アクリル酸、 $5.0$  重量%、モール塩、 $0.5$  重量%、反応温度、 $25^\circ\text{C}$ 、反応時間、 $1.0\text{ hr}$ )。得られたグラフト膜のグラフト率は  $8.7\%$ 、比抵抗は  $15.3\Omega\cdot\text{cm}$  であつた。一方、ガラスアンプルを真空にした状態 ( $1\times 10^{-5}\text{ mmHg}$ ) で上記と全く同一の方法で照射し、ついでグラフト重合させた膜のグラフト率は  $5.3\%$ 、比抵抗は  $29.5\Omega\cdot\text{cm}$  であつた。

#### 4. [図面の簡単な説明]

第1図は反応時間とグラフト率の関係を示したものである。曲線Aは空气中にて、曲線Bは溶液中にて照射し、グラフト重合させたものである。

特許出願人 日本原子力研究所  
同 湯浅愛地株式会社  
代理人 井理士 湯浅恭三 (印2名)

01

02

第1図

